

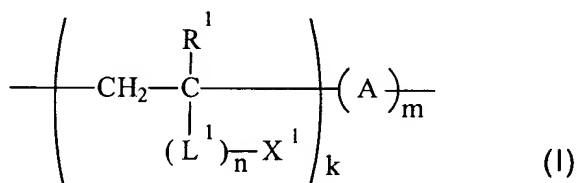
Specification

[0087]

An electrolyte of the present invention is produced by adding a polymer having a hydroxyl and/or carboxyl group and a compound having at least two or more isocyanate groups to a solution containing the foregoing electrolyte and a solvent and then reacting and cross-linking them each other. The polymer having a hydroxyl and/or carboxyl group is preferably a polymer represented by formula (I) below or an etherized or esterized cellulose.

[0088]

[Chemical Formula 22]



[0088]

wherein R^1 is a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. R^1 is preferably hydrogen or methyl. L^1 is a divalent bonding group. The preferred L^1 are $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONR}_2-$, $-\text{NR}^3\text{CO}-$, phenylene groups, alkylene groups (1 to 4 carbon atoms), and $-\text{O}-$. These groups may be used in combination. R^2 and R^3 are each hydrogen or an alkyl group which may have a substituent group containing 1 to 4 carbon atoms. R^2 and R^3 are each preferably hydrogen or methyl, or may be a group represented by X^1 . n is an integer of 0 or 1. X^1 represents a monovalent organic group having a hydroxyl and/or carboxyl group. A repeating unit containing X^1 is particularly preferably selected from the group consisting of

hydroxyethylacrylate, hydroxyethylmethacrylate, methacrylic acid, acrylic acid and vinyl alcohol. A in formula (1) represents a repeating unit derived from a compound having an ethylenic unsaturated group. Examples of the monomer represented by A preferably used in the present invention include esters or amides derived from acrylic acid, or α -alkyl acrylic acid for example methacrylic acid such as N-isopropyl(metha)acrylamide, N-tert-butyl(metha)acrylamide, (metha)acrylamide, 2-(metha)acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid, (metha) acrylamide propyl methylammonium chloride, N-(metha)acryloylpeperidine, methyl(metha)acrylate, ethyl(metha) acrylate, n-propyl (metha)acrylate, n-butyl (metha)acrylate, 2-methoxyethyl(metha) acrylate, cyclohexyl(metha)acrylate, and 2-(2-methoxyethoxy) ethyl (metha) acrylate; vinyl esters such as vinyl acetate; esters derived from maleic acid or fumaric acid such as dimethyl maleate, dibutyl maleate and diethyl fumarate; maleic acid; fumaric acid; sodium salts of p-styrenesulfonate; acrylonitrile; methacrylonitrile; diens such as butadiene, cyclopentadiene, and isoprene; aromatic vinyl compounds such as styrene, p-chlorostyrene, and sodium styrene sulfonate; N-vinylformaldehyde; N-vinyl-N-methyl-formamide; vinyl sulfonic acid; sodium vinyl sulfonate; vinylidene fluoride; vinylidene chloride; vinylalkylethers such as methylvinylether; ethylene; propylene; 1-butene; isobutene; and N-phenyl maleimide. k and m are each a component weight ratio of each repeating unit. k is not less than 0.5 weight % and not more than 80 weight %, while m is not less than 20 weight % and not more than 99.5 weight %. k is preferably not less than 1 weight % and not more than 50 weight %, while m is preferably not less than 50 weight % and not more than 99 weight %.

[0090]

A polymer represented by formula (I) can be synthesized using a radical polymerization method, which is a conventional synthesis method of polymer as described in "Method of Experiments for Polymer Synthesis" by Takayuki Otsu and Masashi Kinoshita and "Lecture of Polymerization Reaction 1, Radical Polymerization (I)" by Takayuki Otsu. A polymer represented by formula (I) can be synthesized by thermo-, photo-, electron beam-, or electrochemical-radical polymerization, particularly preferably thermo-radical polymerization. Examples of a polymerization initiator used when synthesizing the polymer by thermo-radical polymerization includes azo-type initiators such as 2-2'-azobis isobutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4-dimethyl valeronitrile), and dimethyl 2,2'-azobis (2-methyl propionate)(dimethyl 2,2'-azobisisobutylate), and peroxide type initiators such as benzyl peroxide. The initiator is preferably added in an amount of not less than 0.01 weight % and not more than 20 weight %, more preferably not less than 0.1 weight % and not more than 10 weight %, by the total monomer amount.

[0091]

Examples of the etherized or esterized cellulose preferably used in the present invention includes acetyl cellulose, acetyl butyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxy methyl cellulose, and benzyl cellulose. The number of each substituent such as acetyl group introduced by the etherisation or esterification is preferably not less than 0.1 and not more than 2.8, more preferably not less than 0.1 and not more than 2.5, per glucose ring.

[0092]

A polymer having hydroxy and/or carboxyl group used in the present invention has a polymerization degree before gelatinization of preferably

not less than 10 and not more than 1,000,000, more preferably not less than 30 and not more than 800,000, and particularly preferably not less than 30 and not more than 6000,000.

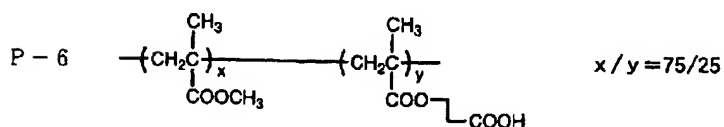
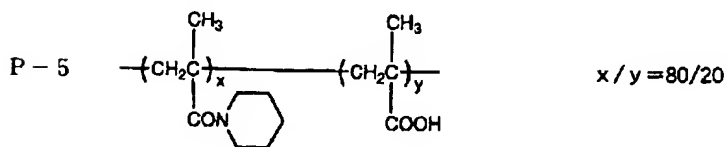
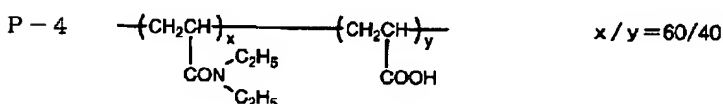
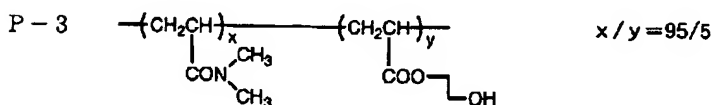
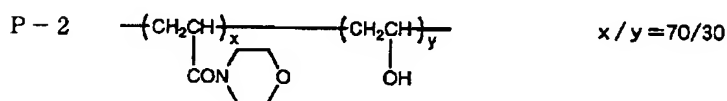
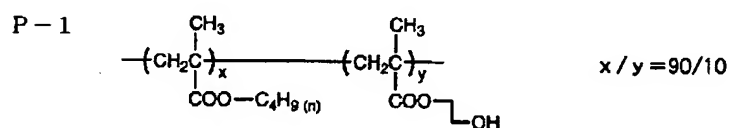
[0093]

[0094]

Examples of the polymer having a hydroxy and/or carboxyl group preferably used in the present invention are given below but not limited thereto. x and y each represent a weight composition ratio.

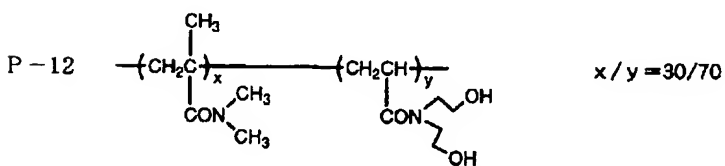
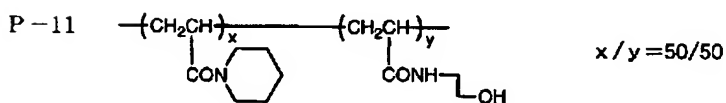
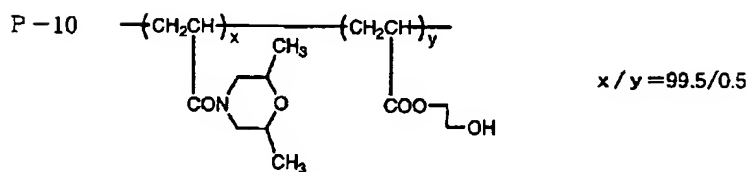
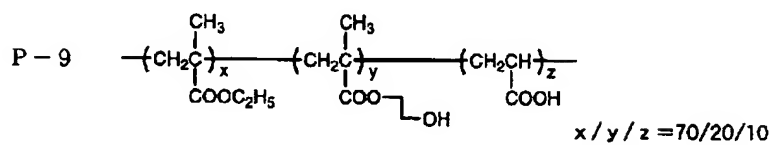
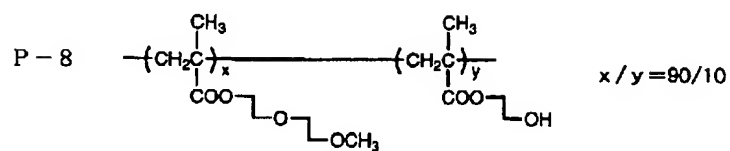
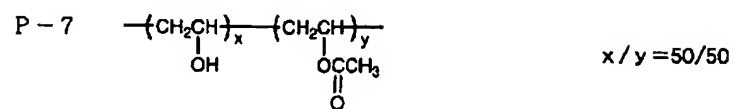
[0094]

[Chemical Formula 23]



[0096]

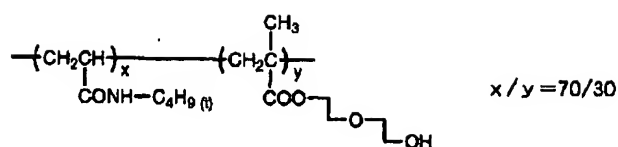
[Chemical Formula 24]



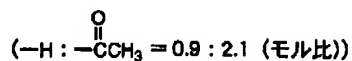
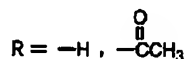
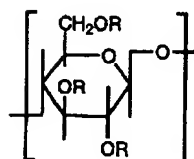
[0097]

[Chemical Formula 25]

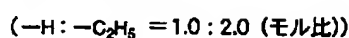
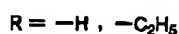
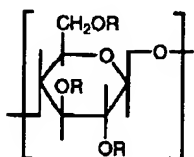
P-13



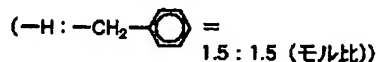
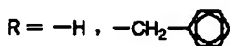
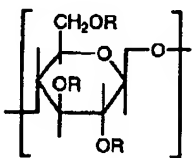
P-14



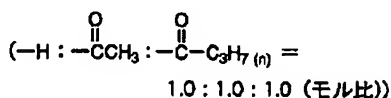
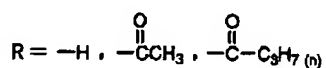
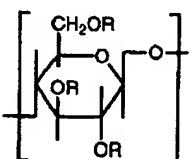
P-15



P-16



P-17



[0098]

The weight percentage of the above-described polymer in the gel electrolyte when it is a polymer of formula (I) is preferably not less than 0.5 weight% and not greater than 80 weight% and more preferably not less than 1.5 weight% and not greater than 50 weight % based on all the components of the electrolyte prior to gelatinization. When the polymer is an etherized or esterized cellulose, the weight percentage thereof in the gel electrolyte is preferably not less than 0.02 weight% and not greater than 10 weight% and more preferably not less than 0.05 weight and not greater than 7 weight%. When the weight percentage of the polymer is less than the lower limits, the

gel strength is reduced and thus leakage is likely to occur. When the weight percentage of the polymer is greater than the upper limits, the resistance by liquid (electric resistance) is increased.

[0099]

A compound having two or more isocyanate groups used in the present invention is now described. In the present invention, a compound having at least two or more isocyanate groups is used as a crosslinker. Examples of preferred isocyanate compounds which may be used in the present invention include toluene diisocyanate (TDI); dimers of 2,4-toluene diisocyanate; naphthylene-1,5-diisocyanate (NDI); 0-toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate (MDI); triphenyl methane triisocyanate; tris-(p-isocyanatophenyl)thiophosphite; polymethylene polyphenyl isocyanate such as MILLIONATE MR manufactured by NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.; polyfunctional aromatic isocyanates such as Sumidule L and Desmodule IL; aromatic polyisocyanates such as Desmodule VL; polyfunctional aromatic aliphatic isocyanates; polyfunctional aromatic isocyanates; hexamethylene diisocyanate (HMDI); trimethylhexamethylene diisocyanate; isophorone diisocyanate; blocked polyfunctional aliphatic isocyanates; fatty acid-modified polyfunctional aliphatic isocyanates; blocked polyisocyanates; mixtures of various isocyanates; blocked isocyanate prepolymers containing an ether or urethane group; polymeric polyisocyanates; polyisocyanate prepolymers; and xylene diisocyanate (XDI). Among these compounds, preferred are toluene diisocyanate (TDI), 0-toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HMDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), polymethylene polyphenyl isocyanate such as MILLIONATE MR manufactured by NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD., and

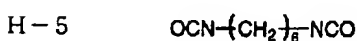
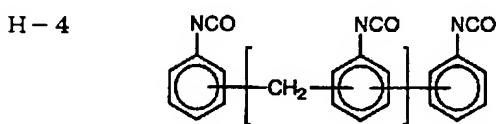
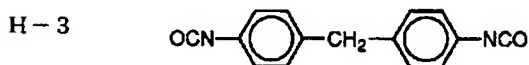
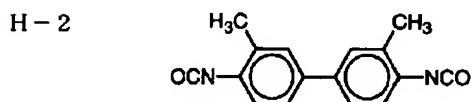
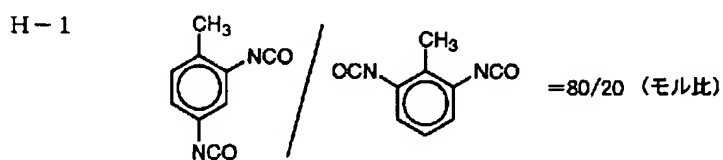
isophorone diisocyanate.

[0100]

Preferred examples of the compounds having two or more isocyanate groups used in the present invention include those represented by the following formulas, but the present invention is not limited.

[0101]

[Chemical Formula 26]



[0102]

The amount of the compound having two or more isocyanate groups to be added is preferably not less than 0.1 weight% and not greater than 80 weight%, more preferably not less than 0.3 weight% and not greater than 50 weight% and particularly preferably not less than 0.3 weight% and not greater than 40 weight%, based on the above-described polymer having a hydroxy group and/or a carboxyl group.

[0103]

In the present invention, a method described in "Crosslinker

Handbook" edited by Shinzo Yamashita and Tosuke Kaneko may be employed for gelatinization. Typically, the gel electrolyte of the present invention may be obtained by admixing a compound containing the polymer having a hydroxy group and/or a carboxyl group and a compound having at least two or more isocyanate groups to a solution containing the above-described electrolyte and solvent so as to prepare a uniform solution and then leaving the resulting solution at room temperature (15 to 30°C) for 1 to 8 hours. In order to facilitate a crosslinking reaction, the gel electrolyte of the present invention may be blended with a catalyst such as dibutyl lauryl tin or heated. The preferred amount of the catalyst is not less than 0.001 weight% and not greater than 10 weight% based on the weight of a compound having two or more isocyanate groups. The heating temperature is preferably from 30 to 150°C.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228234

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 11-029183

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1999

(72)Inventor : SHIRATO KENTARO

(54) OPTOELECTRONIC TRANSDUCER AND OPTOELECTRONIC CHEMICAL BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment-sensitivity-enhanced optoelectronic transducer and a optoelectronic chemical battery which are excellent in a optoelectronic transducer characteristic and durability by the use of a simple manufacturing process.

SOLUTION: In this optoelectronic transducer that has a conductive supporting body, a semiconductor fine-particle containing layer that has adsorbed pigment applied to the surface of the conductive supporting body, a charge transferring layer and a couple of electrodes, and is enhanced in pigment sensitivity. This optoelectronic transducer is featured in the charge transfer layer containing a gel electrolyte containing a product provided by reacting a polymer having a hydroxyl group and/or a carboxyl group with a compound having at least two or more isocyanate groups, and this optoelectronic chemical battery uses the transducer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-228234
(P2000-228234A)

(43)公開日 平成12年 8 月15日 (2000. 8. 15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 32 頁)

(21)出願番号 特願平11-29183

(22)出願日 平成11年 2 月 5 日 (1999. 2. 5)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB05 CC17 EE02

EE16 EE17 EE18 EE20 HH01

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電気化学電池

(57)【要約】

【課題】 簡素な作製工程で光電変換特性および耐久性に優れた色素増感光電変換素子および光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、前記電荷移動層が水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上有する化合物とを反応して得られる生成物を含有するゲル電解質を含むことを特徴とする光電変換素子とし、これを用いた光電気化学電池とする。

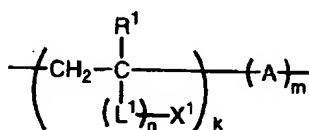
【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、前記電荷移動層が水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上有する化合物とを反応して得られる生成物を含有するゲル電解質を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーが下記式（I）で表されるポリマーである請求項1の光電変換素子。

【化1】

式（I）



【式（I）中、R¹は水素原子または炭素原子数1から4個までのアルキル基を表わす。L¹は二価の連結基を表わし、nは0または1の整数を表す。X¹は水酸基および／またはカルボキシル基を有する一価の有機基を表わす。Aはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。kおよびmはそれぞれ各繰り返し単位の重量組成比を表わし、kは0.5重量%以上80重量%以下、mは20重量%以上99.5重量%以下である。】

【請求項3】 式（I）のX¹を含む繰り返し単位が誘導される化合物が、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸およびビニルアルコールから選択される請求項2の光電変換素子。

【請求項4】 式（I）で表されるポリマーのゲル電解質のゲル化前の全構成成分に占める重量分率が0.5重量%以上80重量%以下である請求項2または3の光電変換素子。

【請求項5】 水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーがセルロースのエーテル化物またはエステル化物である請求項1の光電変換素子。

【請求項6】 前記セルロースのエーテル化物またはエステル化物のゲル電解質のゲル化前の全構成成分に占める重量分率が0.02重量%以上10重量%以下である請求項5の光電変換素子。

【請求項7】 ゲル電解質がヨウ素およびヨウ素塩を含有する請求項1～6のいずれかの光電変換素子。

【請求項8】 前記色素がルテニウム錯体色素またはポリメチン色素である請求項1～7のいずれかの光電変換素子。

【請求項9】 前記半導体微粒子含有層が二酸化チタン微粒子を含有する請求項1～8のいずれかの光電変換素子。

子。

【請求項10】 太陽光モジュールに用いられる請求項1～9のいずれかの光電変換素子。

【請求項11】 請求項1～9のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子およびこれを用いた光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでも多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

【0003】 こうした状況の中で、Nature（第353巻、第737～740頁、1991年）および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物質半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられる色素の吸収がブロードなため、可視光線のほぼ全波長領域の光を電気に変換できることである。しかし、この素子は、対極との電気的接続を電解質溶液によって行う湿式太陽電池であるため、長期にわたって使用すると電解液の枯渇により光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。

【0004】 湿式太陽電池における経時での電解液の枯渇を防ぐため、国際特許93/20565号に固体電解質を用いた素子が、また、特開平7-288142号、Solid State Ionics 89(1996)263および特開平9-27352号に架橋ポリエチレンオキサイド系高分子固体電解質を用いて固体化した光電変換素子が、さらに、J.Phys.Chem. 1995,99,1701-1703にはポリアクリロニトリル系高分子ゲル電解質を用いて固体化した光電変換素子が提案されている。しかしながら、これらの固体電解質を用いた光電変換素子は検討の結果、ゲル電解質の作製工程が複雑であり、また、光電変換特性、特に短絡電流密度の低下が大きいことが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡素な作製工程で光電変換特性および耐久性に優れた色素増感光電変換素子および光電気化学電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記の本発明を特定する事項によって達成される。

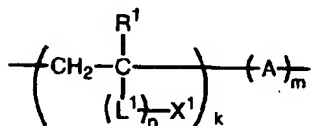
(1) 導電性支持体、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、前記電荷移動層が水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上有する化合物とを反応して得られる生成物を含有するゲル電解質を含むことを特徴とする光電変換素子。

(2) 水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーが下記式(I)で表されるポリマーである上記(1)の光電変換素子。

【0007】

【化2】

式(I)



【0008】[式(I)中、R¹は水素原子または炭素原子数1から4個までのアルキル基を表わす。L¹は二価の連結基を表わし、nは0または1の整数を表す。X¹は水酸基および／またはカルボキシル基を有する一価の有機基を表わす。Aはエチレン性不飽和基を含有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。kおよびmはそれぞれ各繰り返し単位の重量組成比を表わし、kは0.5重量%以上80重量%以下、mは20重量%以上99.5重量%以下である。]

(3) 式(I)のX¹を含む繰り返し単位が誘導される化合物が、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸およびビニルアルコールから選択される上記(2)の光電変換素子。

(4) 式(I)で表されるポリマーのゲル電解質のゲル化前の全構成成分に占める重量分率が0.5重量%以上80重量%以下である上記(2)または(3)の光電変換素子。

(5) 水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーがセルロースのエーテル化物またはエステル化物である上記(1)の光電変換素子。

(6) 前記セルロースのエーテル化物またはエステル化物のゲル電解質のゲル化前の全構成成分に占める重量分率が0.02重量%以上10重量%以下である上記

(5)の光電変換素子。

(7) ゲル電解質がヨウ素およびヨウ素塩を含有する上記(1)～(6)のいずれかの光電変換素子。

(8) 前記色素がルテニウム錯体色素またはポリメチン色素である上記(1)～(7)のいずれかの光電変換素子。

(9) 前記半導体微粒子含有層が二酸化チタン微粒子を含有する上記(1)～(8)のいずれかの光電変換素子。

(10) 太陽光モジュールに用いられる上記(1)～(9)のいずれかの光電変換素子。

(11) 上記(1)～(9)のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の光電変換素子は、導電性支持体、導電性支持体上に設置される色素により増感した半導体膜(感光層)、電荷移動層および対極からなる。半導体膜を設置した導電性支持体は光電変換素子において作用電極として機能する。この光電変換素子を外部回路で仕事をさせる電池用途に使用できるようにしたものが光電気化学電池である。感光層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素から半導体微粒子の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この時色素分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては導電性支持体上の電子が外部回路で仕事をしながら対極および電荷移動層を経て色素酸化体に戻り、色素が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。なお、本発明ではそれぞれの層の境界において(例えば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など)、各層の構成成分同士が相互に拡散して混合していてもよい。

【0010】本発明における電荷移動層は、ゲル電解質を含むものであり、ゲル電解質は、後に詳述するように、水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーをイソシアナート基を2個以上有する化合物と反応させてゲル化したものを含有する。このような反応系ではゲル化が容易に進行する。また、溶液系の電解質を用いたときに比べ、経時による光電変換特性の劣化を防止する効果が格段に向上し、さらには、水酸基やカルボキシル基をもたないポリマーを用いた場合に比べても経時による光電変換特性の劣化が少なくなる。また、架橋ポリエチレンオキサイドなど、ほかの高分子ゲル電解質に比べて光電変換特性が向上する。

【0011】本発明において、半導体はいわゆる感光体であり、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。色素増感された半導体では、光吸収およ

びこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

【0012】半導体としてはシリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとして好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。

【0013】また、ペロブスカイト構造を有する化合物として好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムが挙げられる。

【0014】本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的にはSi、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂が挙げられる。さらに好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0015】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。

【0016】これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として5~200nmであることが好ましく、特に8~100nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては0.01~100μmであることが好ましい。

【0017】また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは5nm以下であってもよい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0018】半導体微粒子の作製法は、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1988年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技

術」（1995）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾルーゲル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」まてりあ、第35巻、第9号1012頁から1018頁（1996）記載のゾルーゲル法が好ましい。

【0019】またDegussa社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0020】また酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法、ゾルーゲル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版（1997）に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。

【0021】酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法のうち、特にバーブ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー 第80巻、第12号、3157ページから3171ページ（1997）」記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ 第10巻 第9号、2419ページから2425ページ」記載の方法が好ましい。

【0022】導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤層（導電層）を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、0.02~10μm程度であることが好まし

い。

【0023】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては100Ω/cm²以下であり、さらに好ましくは40Ω/cm²以下である。この下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/cm²程度である。

【0024】導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または光電気化学電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンス

ルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリ
アクリレート (PAR)、ポリスルホン (PSF)、ポ
リエステルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド
(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ
等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支
持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電
性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの
支持体1 m^2 当たり0.01~100gが好ましい。

【0025】透明導電性基板の抵抗を下げる目的で金属
リードを用いてもよい。金属リードの材質はアルミニウ
ム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、
特にアルミニウム、銀が好ましい。金属リードは透明基
板に蒸着、スputタリング等で設置し、その上にフッ素
をドーブした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導
電層を設けることが好ましい。また上記の透明導電層を
透明基板に設けたあと、透明導電層上に金属リードを設
置することも好ましい。金属リード設置による入射光量
の低下は1~10%、より好ましくは1~5%である。

【0026】半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する
方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶
液を導電性支持体上に塗布する方法、前述のゾルゲル
法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や
支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較
的有利である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印
刷法が代表的である。

【0027】半導体微粒子の分散液を作成する方法とし
ては前述のゾルゲル法の他、乳鉢ですり潰す方法、ミ
ルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体
を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま
使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または
各種の有機溶媒 (例えばメタノール、エタノール、イソ
プロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセ
トニトリル、酢酸エチル等) が挙げられる。分散の際、
必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレ
ート剤などを分散助剤として用いてもよい。

【0028】塗布方法としては、アプリケーション系と
してローラ法、ディップ法、メータリング系としてエア
ーナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメ
ータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58
-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米
国特許2681294号、同2761419号、同27
61791号等に記載のスライドホッパ法、エクストル
ージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機とし
てスピン法やスプレー法も好ましく用いられる。

【0029】湿式印刷方法としては、従来から凸版、オ
フセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム
版、スクリーン印刷等が好ましい。

【0030】前記方法の中から、液粘度やウェット厚み
により好ましい膜付与方式を選択する。

【0031】液粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使

用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大
きく左右される。高粘度液 (例えば0.01~500Po
ise) ではエクストルージョン法やキャスト法が好まし
く、低粘度液 (例えば0.1Poise以下) ではスライド
ホッパ法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が
好ましく、均一な膜にすることが可能である。

【0032】なお、エクストルージョン法による低粘度
液の塗布の場合でも塗布量がある程度の量あれば塗布は
可能である。

【0033】また半導体微粒子の高粘度ペーストの塗設
にはしばしばスクリーン印刷が用いられており、この手
法を使うこともできる。

【0034】このように塗布液の液粘度、塗布量、支持
体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜ウェット
膜の付与方式を選択すればよい。

【0035】さらに、半導体微粒子層は単層と限定する
必要はない。微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布
することも可能であり、また半導体の種類が異なる、ある
いはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗
布することもでき、また一度の塗布で膜厚が不足の場合
にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストル
ージョン法またはスライドホッパ法が適している。また
多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、
数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重
ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用でき
る。

【0036】一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大
するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため
光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増
すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがっ
て、半導体微粒子層には好ましい厚さが存在するが、典
型的には0.1~100 μm である。光電気化学電池と
して用いる場合は1~30 μm であることが好ましく、
2~25 μm であることがより好ましい。半導体微粒子
の支持体1 m^2 当たりの塗布量は0.5~400g、さら
には5~100gが好ましい。

【0037】半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後
に粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗
膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加
熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範
囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは1
00℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は1
0分~10時間程度である。ポリマーフィルムなど融点
や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持
体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観
点からもできる限り低温であることが好ましい。低温化
は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や
鉱酸の存在下での加熱処理等により可能である。

【0038】また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を
増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から

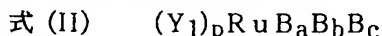
半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0039】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0040】本発明に使用する色素は金属錯体色素またはポリメチン色素が好ましい。使用する色素は1種類でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。光電変換の波長域をできるだけ広くしたり、目的とする光源の波長域に合わせるように混合する色素を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートお*

*およびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でもCOOH基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を有するなら、この部分を結合基としてもよい。

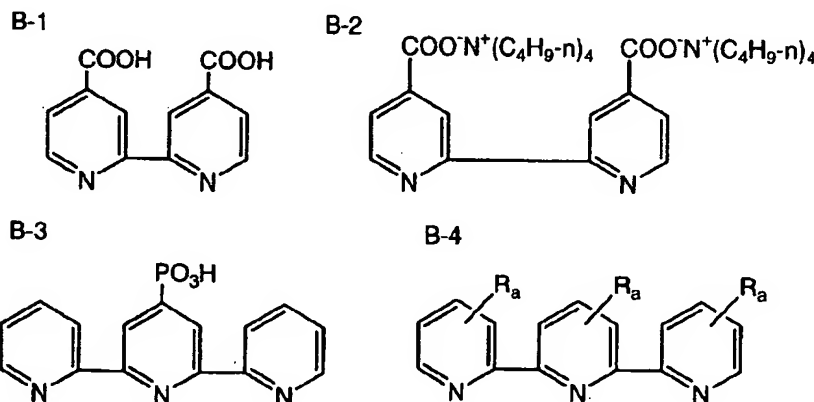
【0041】本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましく、さらに下記式(I)



式中、pは0~2であり、好ましくは2である。Ruはルテニウムを表す。Y₁はCl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCO、およびSeCNから選択される配位子である。B_a、B_b、B_cはそれぞれ独立に以下のB-1~B-8から選択される有機配位子である。

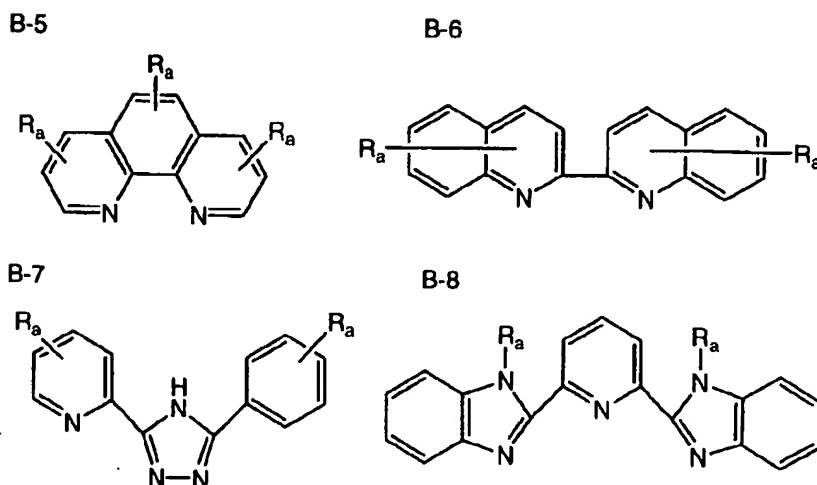
【0042】

【化3】



【0043】

※ ※ 【化4】



【0044】ここで、Raは水素原子、ハロゲン原子、

50 炭素原子数(以下C数という)1~12個で置換もしくは

は無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0045】本発明に用いられるルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同*

*5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

【0046】以下に本発明に使用する金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

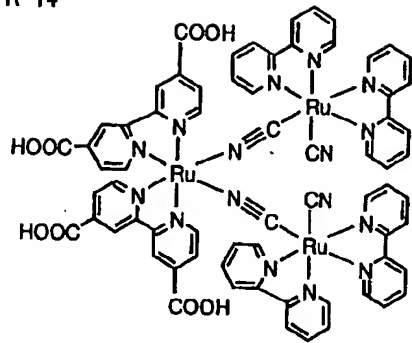
【化5】

No.	Y ₁	p	B ₁	B ₂	B ₃	R ₄
R-1	SCN	2	B-1	B-1	-	-
R-2	CN	2	B-1	B-1	-	-
R-3	Cl	2	B-1	B-1	-	-
R-4	Br	2	B-1	B-1	-	-
R-5	I	2	B-1	B-1	-	-
R-6	SCN	2	B-1	B-2	-	-
R-7	SCN	1	B-1	B-3	-	-
R-8	Cl	1	B-1	B-4	-	H
R-9	I	2	B-1	B-5	-	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	-	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	-	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	-	H
R-13	-	0	B-1	B-1	B-1	-

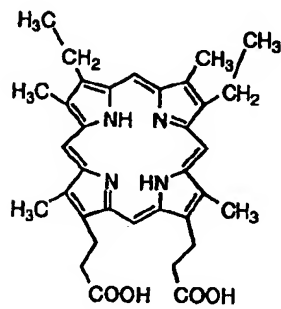
【0048】

【化6】

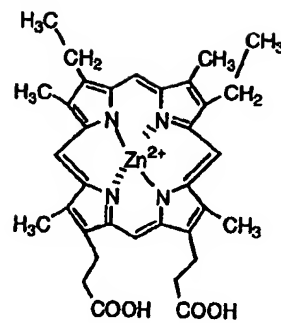
R-14



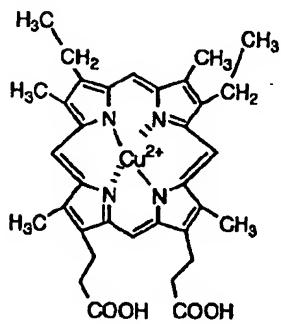
R-15



R-16



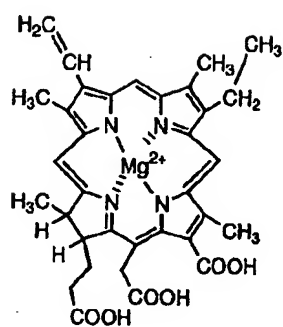
R-17



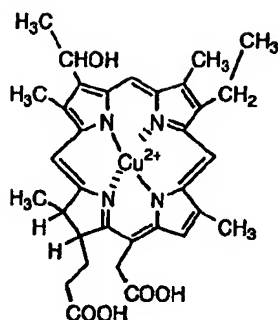
【0049】

【化7】

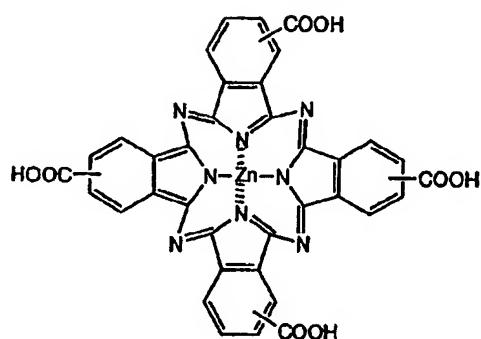
R-18



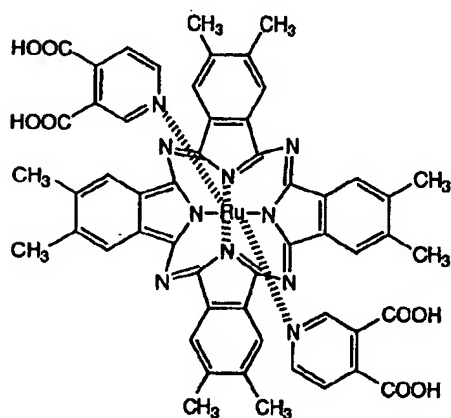
R-19



R-20

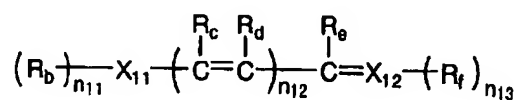


R-21



【0050】本発明に使用する色素がポリメチン色素で * 【0051】
ある場合、下記式 (III) または式 (IV) で表される色 40 【化8】
素が好ましい。 *

式(III)



【0052】式中、 R_b および R_f は各々水素原子、アル
キル基、アリール基、または複素環基を表し、 $R_c \sim R_e$
は各々水素原子または置換基を表す。 $R_b \sim R_f$ は互いに

結合して環を形成してもよい。 X_{11} および X_{12} は各々窒
素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。 n_{11} および n
13は各々0~2の整数を表し、 n_{12} は1~6の整数を表

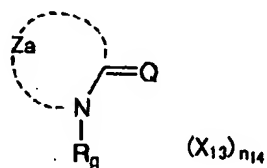
す。式 (III) で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

【0053】上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は、単環でも、多環（縮合環、環集合）であってもよい。また $R_b \sim R_f$ によって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

【0054】

【化9】

式(IV)



*

*【0055】式中、 Z_a は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 R_g はアルキル基またはアリール基である。 Q は式 (IV) で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。 X_{13} は電荷均衡対イオンを表し、 n_{14} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

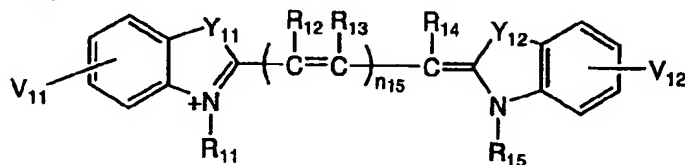
【0056】上記の Z_a で形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0057】式 (IV) で表される色素は、下記式 (IV-a) ~ (IV-d) で表される色素であることが好ましい。

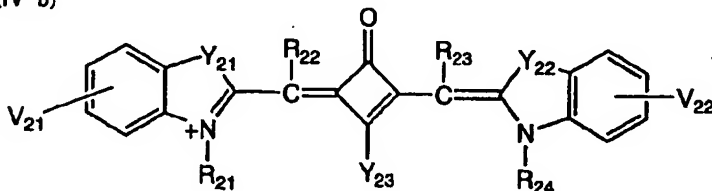
【0058】

【化10】

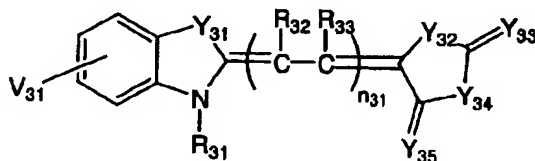
(IV-a)



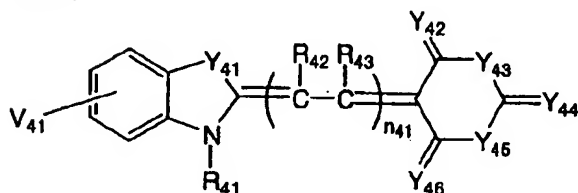
(IV-b)



(IV-c)



(IV-d)



【0059】式 (IV-a) ~ (IV-d) 中、 $R_{11} \sim$

50 R_{15} 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、および $R_{41} \sim R_{43}$ はそ

れぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Y₁₁、Y₁₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₃₁～Y₃₅およびY₄₁～Y₄₆はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、-CR₁₆R₁₇、または-NR₁₈-を表す。R₁₆～R₁₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。Y₂₃はO⁻、S⁻、Se⁻、Te⁻、または-NR₁₈-を表す。V₁₁、V₁₂、V₂₁、V₂₂、V₃₁およびV₄₁はそれぞれ独立に置換基を表し、n₁₅、n₃₁およびn₄₁はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。

【0060】上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖*

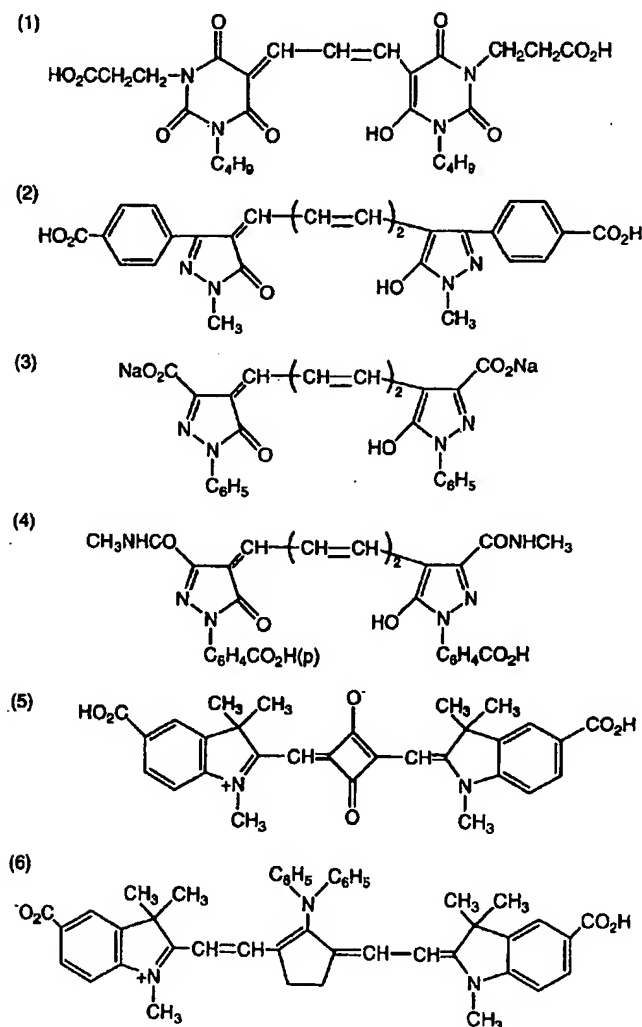
*であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0061】以上のようなポリメチン色素の具体例はM. Okawara, T. Kitao, T. Hirasima, M. Matuoka著Organic Colorants (Elsevier) 等に詳しく記載されている。

【0062】以下に式(III)または(IV)で表されるポリメチン色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

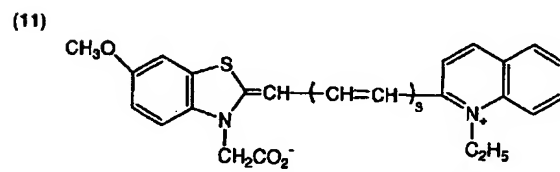
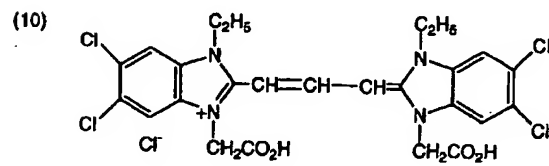
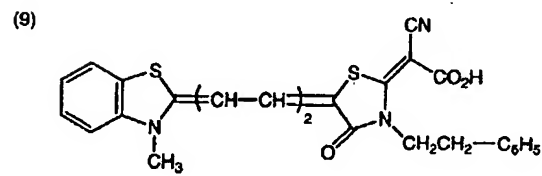
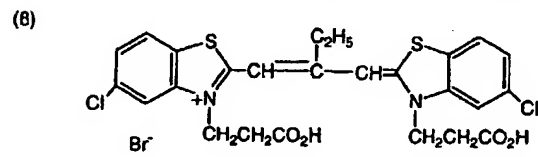
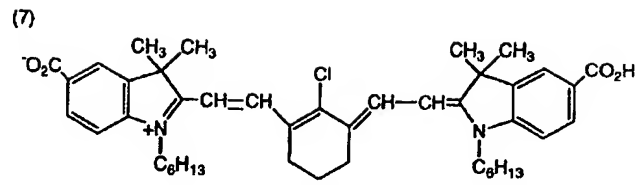
10 【0063】

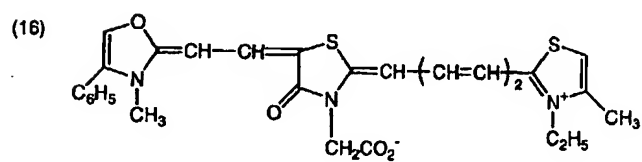
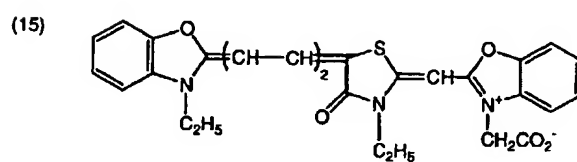
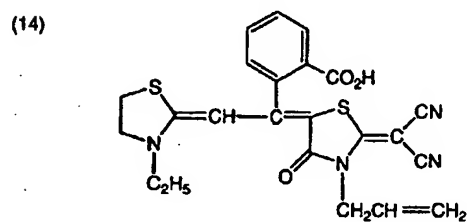
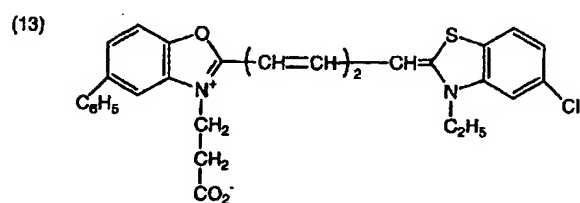
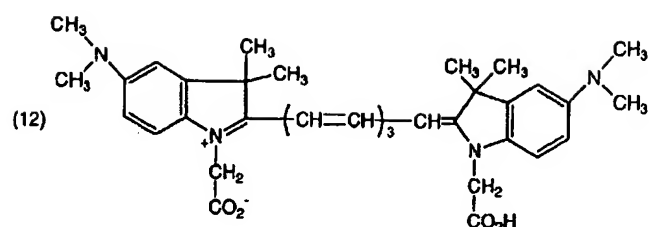
【化11】



【0064】

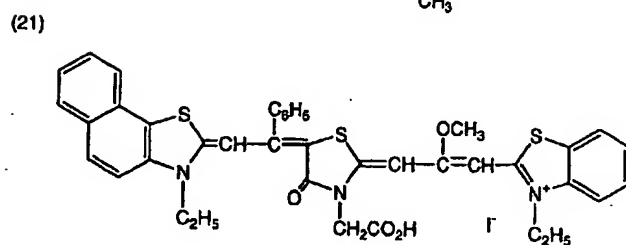
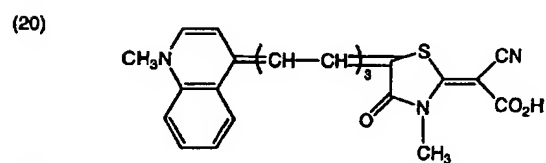
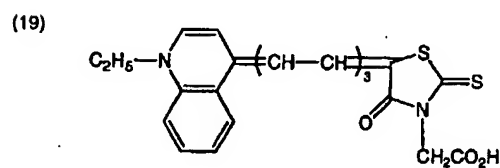
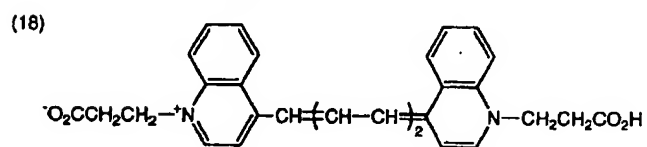
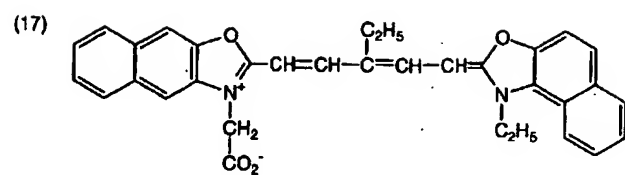
【化12】





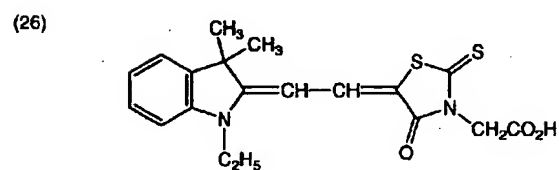
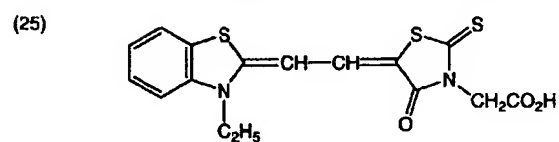
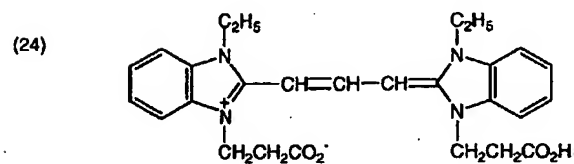
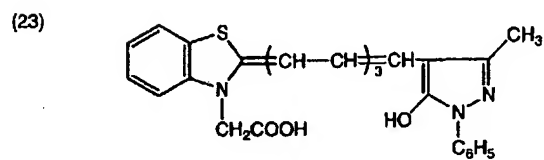
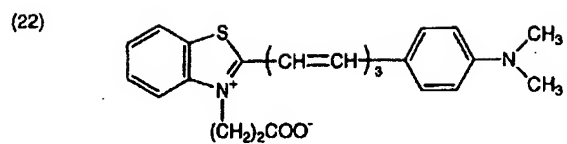
【0066】

【化14】

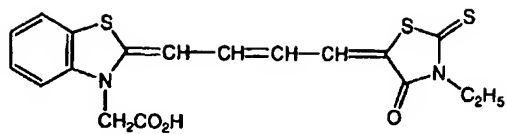


【0067】

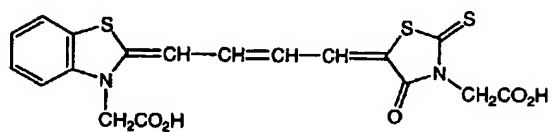
【化15】



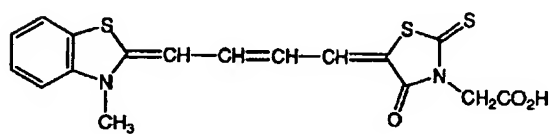
(27)



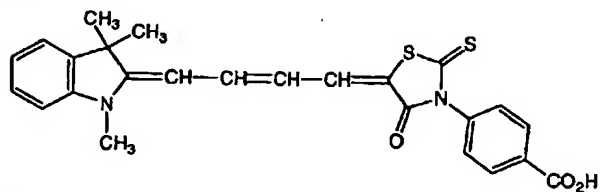
(28)



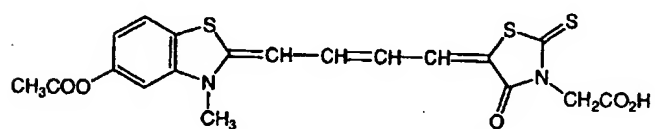
(29)



(30)

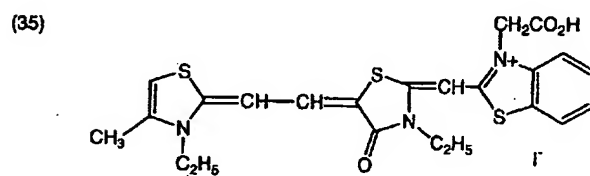
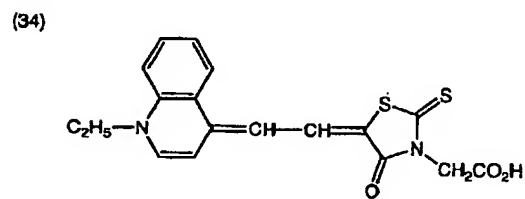
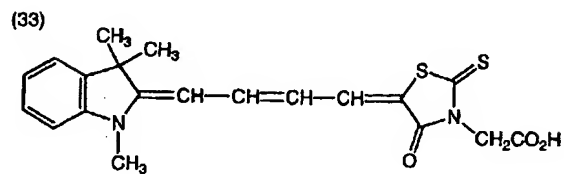
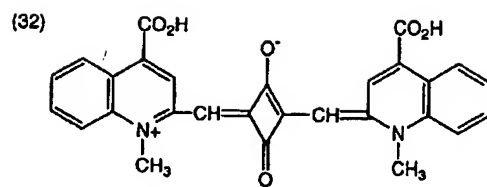


(31)



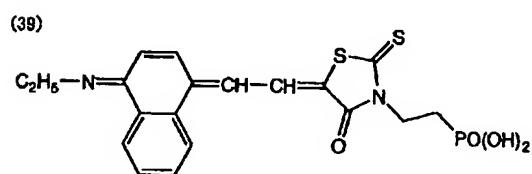
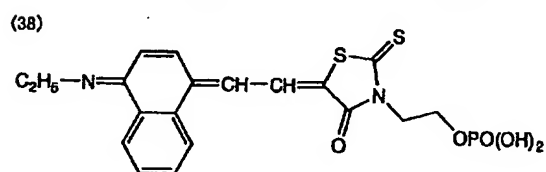
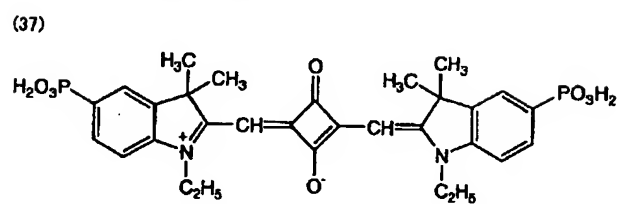
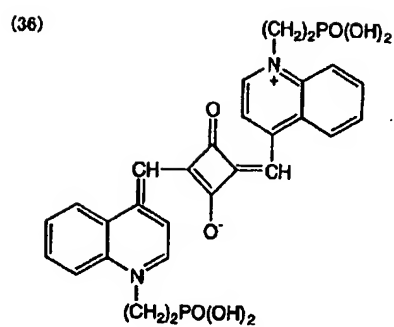
【0069】

【化17】

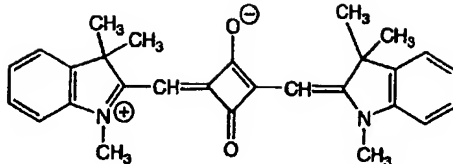


【0070】

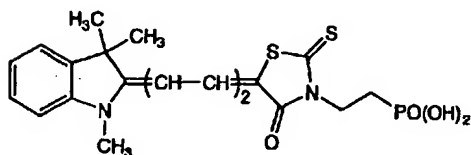
【化18】



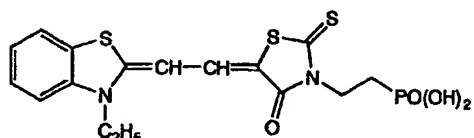
(40)



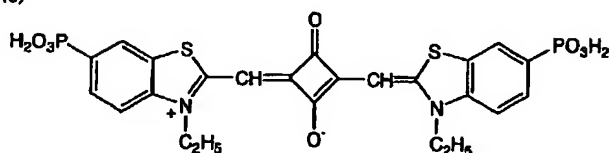
(41)



(42)



(43)



【0072】式 (III) および式 (IV) で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0073】半導体微粒子に色素を吸着させる方法は色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を含有する作用電極を浸漬するか、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に

塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法などが使える。後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。

【0074】液粘度も半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液(例えば0.01~500Poise)ではエクストルージョン法その他、各種印刷法が、低粘度液(例えば0.1Poise以下)ではスライドホッパ法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が適して、均一な膜にすることが可能である。

【0075】このように色素塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜付与方式を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0076】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄によって除去することが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのがよい。また、吸着色素量を増大させるため、加熱処理を吸着前に行うことが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さず

40～80℃の間で素早く色素を吸着させることも好ましい。

【0077】色素の使用量は、全体で、支持体1m²当たり0.01～100ミリモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01～1ミリモルが好ましい。

【0078】このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少なく増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0079】また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばコール酸）等が挙げられる。

【0080】また、余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0081】次に電荷移動層と対極について詳しく説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明の電荷移動層は電解質（酸化還元対）を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含有させたゲル電解質である。本発明で使用する電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI₂とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br₂と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。この中でもI₂とLiIやピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

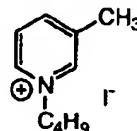
また、電解質はEP-718288号、W095/18456号、J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.10, 3099(1996)、Inorg. Chem., 1996, 35, 1168-1178に記載された室温で溶融状態の塩（溶融塩）を使用することもできる。溶融塩を電解質として使用する場合、溶媒は使用しなくても構わない。本

発明で使用する好ましい電解質の例を以下に列挙するが、本発明はこれに限定されるものではない。

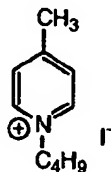
【0082】

【化20】

E-1



E-2



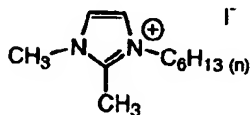
E-3



E-4



E-5



E-6



E-7



【0083】好ましい電解質濃度は0.1モル/リットル以上15モル/リットル以下であり、さらに好ましくは0.2モル/リットル以上10モル/リットル以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01モル/リットル以上0.5モル/リットル以下である。

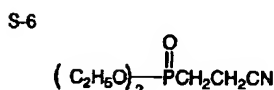
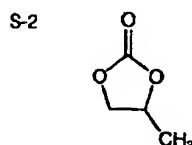
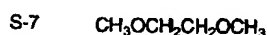
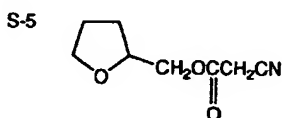
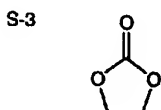
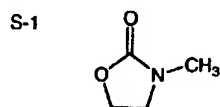
【0084】本発明の電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサソリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキ

ルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多*

* 価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。この中でも、本発明では以下に列挙する化合物が好ましい。

【0085】

【化21】

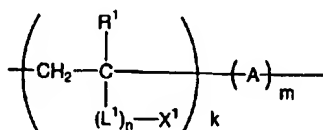


【0086】また、本発明J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2, 6-ルチジン等の塩基性化合物を添加しても構わない。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05モル/リットル以上2モル/リットル以下である。

【0087】本発明の電解質は、前述の電解質および溶媒とからなる溶液に水酸基および/もしくはカルボキシル基を含有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上含有する化合物を添加し、架橋反応させて得られるゲル電解質である。本発明で使用する水酸基および/またはカルボキシル基を含有するポリマーとしては式(I)で表されるポリマーまたはセルロースのエーテル化物もしくはエステル化物が好ましい。

【0088】

【化22】



【0089】ここでR¹は水素原子または炭素原子数1から4個までのアルキル基を表わす。好ましいR¹は水素原子またはメチル基である。L¹は二価の連結基を表わす。好ましいL¹は-COO-基、-OCO-基、-CONR²-基、-NR³CO-基、フェニレン基、アルキレン基(炭素原子数1

～4)、-O-基である。また、これらの組み合わせであってもよい。R²およびR³は、各々水素原子または炭素原子数1から4個までの置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。R²およびR³としては、各々水素原子またはメチル基が好ましい。また、X¹で表わされる基であってもよい。nは0または1の整数を表わす。X¹は水酸基および/またはカルボキシル基を有する一価の有機基を表わす。X¹を含む繰り返し単位としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ビニルアルコールから選択されることが特に好ましい。Aはエチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を表わす。本発明で使用する好ましいAで表されるモノマー類としては、アクリル酸またはα-アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えば、N-iso-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイル-N,N-ジメチルアミン、N-(メタ)アクリロイル-N,N-ジエチルアミン、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイル-2, 6-ジメチルモルホリン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル

(メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレートなど)、ビニルエステル類 (例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類 (マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、*p*-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類 (例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレ

ン)、芳香族ビニル化合物 (例えばスチレン、*p*-クロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類 (例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、*N*-フェニルマレイミド等が挙げられる。*k*、*m*は各繰り返し単位の重量組成比を表わし、*k*は0.5重量%以上80重量%以下、*m*は20重量%以上99.5重量%以下である。さらに好ましくは、*k*は1重量%以上50重量%以下、*m*は50重量%以上99重量%以下である。

【0090】式 (I) で表されるポリマーは、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法 (化学同人) や大津隆行：講座重合反応論1ラジカル重合 (I) (化学同人) に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって合成することができる。式 (I) で表されるポリマーは、加熱、光、電子線、また電気化学的なラジカル重合によって合成することができるが、特に加熱によるラジカル重合を用いることが好ましい。式 (I) で表されるポリマーが加熱によるラジカル重合により合

成される場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート) などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上10重量%以下である。

【0091】本発明に好ましく使用されるセルロースのエーテル化物もしくはエステル化物としてはアセチルセルロース、アセチルブチリルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ベンジルセルロース等が挙げられる。アセチル基など各置換基の導入数はグルコース環当り、0.1個以上2.8個以下であることが好ましく、0.1個以上2.5個以下であることがより好ましい。

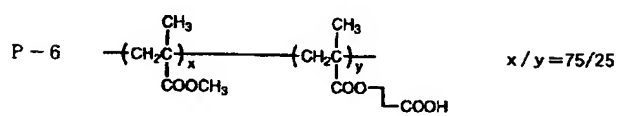
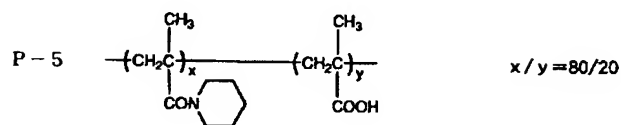
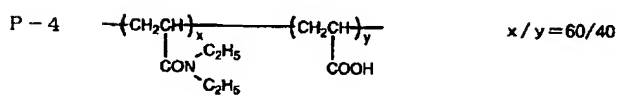
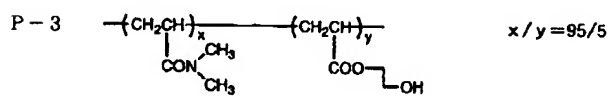
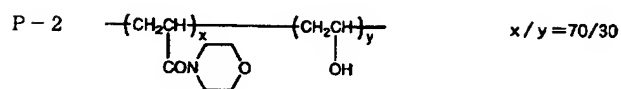
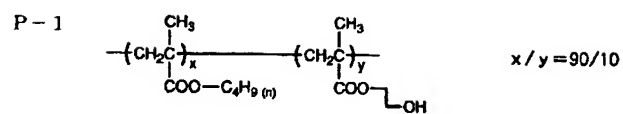
【0092】本発明で使用する水酸基および/またはカルボキシル基を有するポリマーの好ましいゲル化前重合度は10以上1,000,000以下であり、さらに好ましくは30以上800,000以下であり、特に好ましくは30以上600,000以下である。

【0093】る。

【0094】以下に本発明のゲル電解質において好ましく使用される水酸基および/またはカルボキシル基を有するポリマーの例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。*x*、*y*は重量組成比を示す。

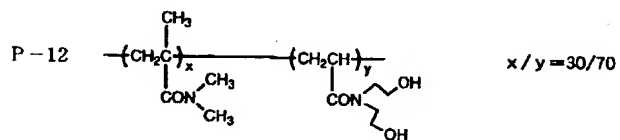
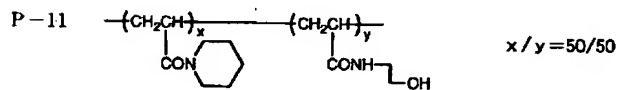
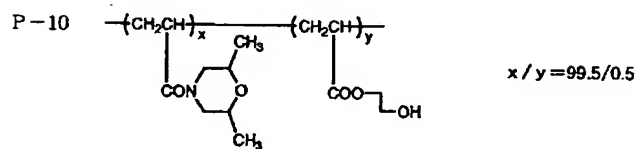
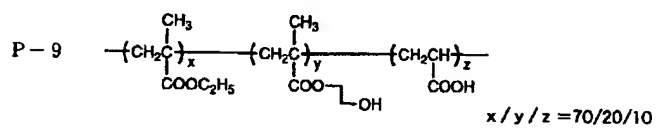
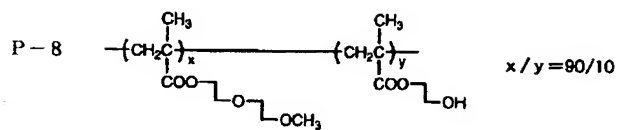
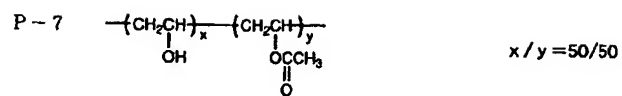
【0095】

【化23】



【0096】

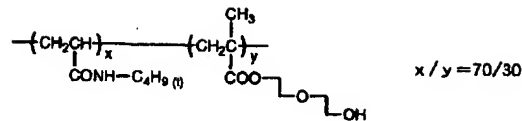
【化24】



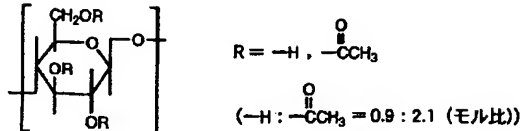
[0097]

【化25】

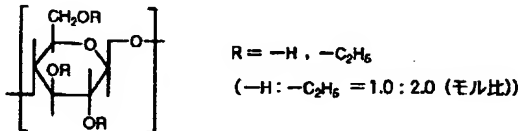
P-13



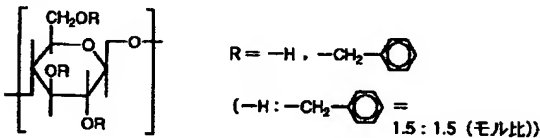
P-14



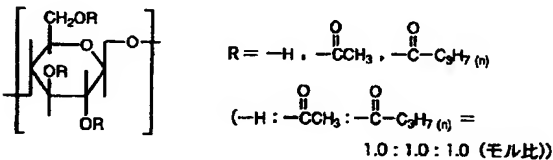
P-15



P-16



P-17



【0098】 上述のポリマーがゲル電解質に占める重量分率は、式(I)のポリマーの場合は、ゲル化前における電解質の全構成成分に対して、0.5重量%以上80重量%以下であることが好ましく、さらに1.5重量%以上50重量%以下であることが好ましい。また、ポリマーがセルロースのエーテル化物またはエステル化物である場合は、0.02重量%以上10重量%以下であることが好ましく、さらに0.05重量%以上7重量%以下であることが好ましい。この量が少なくなると、ゲル強度が低下して漏液しやすくなり、一方、この量が多くなると、液抵抗(電気抵抗)が増大するため、好ましくない。

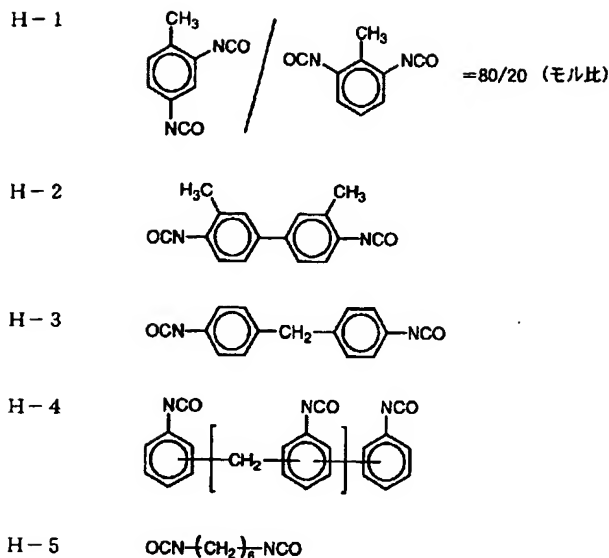
【0099】 次にイソシアナート基を2個以上含有する化合物について説明する。本発明では少なくともイソシアナート基を2個以上含有する化合物を架橋剤として使用する。本発明で使用する好ましいイソシアナート化合物としては、トルイレンジイソシアナート(TDI)、2,4-トルイレンジイソシアナートの二量体、ナフチレン-1,5-ジイソシアナート(NDI)、0-トルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリス-(p-イソシアナートフェニル)チオフォスファイト、ミリオネートMR(日本ポリウレタン製)などのポリメチレンポリフ

エニルイソシアナート、スミモジュール、デスモジュールILなどの多官能芳香族イソシアナート、デスモジュールVLなどの芳香族ポリイソシアナート、多官能芳香族脂肪族イソシアナート、多官能芳香族イソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ブロック化多官能脂肪族イソシアナート、脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアナート、ブロック型ポリイソシアナート、イソシアナート混合物、エーテル基やウレタン基を含有するブロック型イソシアナートプレポリマー、高分子ポリイソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー、キシリレンジイソシアナート(XDI)が挙げられる。この中でもトルイレンジイソシアナート(TDI)、0-トルイレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、ミリオネートMR(日本ポリウレタン製)などのポリメチレンポリフェニルイソシアナート、イソホロンジイソシアナートが特に好ましい。

【0100】 以下に本発明に好ましく使用されるイソシアナート基を2個以上有する化合物の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0101】

【化26】



【0102】イソシアナート基を2個以上有する化合物の好ましい添加量は前述の水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリマーに対し、0.1重量%以上80重量%以下である。さらに好ましい添加量範囲は0.3重量%以上50重量%以下であり、特に好ましくは0.3重量%以上40重量%以下である。

【0103】本発明のゲル電解質は、「架橋剤ハンドブック」(山下普三、金子東助編、大成社出版)に記載された方法によってゲル化させることができるが、典型的には前述の電解質および溶媒とからなる溶液に前述の水酸基および／またはカルボキシル基を含有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上有する化合物を添加混合し均一溶液とした後、通常、室温(15~30℃程度の温度)で1~8時間経過した後に行うことができる。本発明のゲル電解質は架橋反応の促進のため、必要に応じてジブチルジラウリル錫のような触媒を添加したり、また、加熱しても構わない。触媒を添加する場合の好ましい添加量はイソシアナート基を2個以上含有する化合物に対し、0.001重量%以上10重量%以下である。ゲル化時に加熱する場合の好ましい温度範囲は30℃以上150℃以下である。

【0104】ゲル電解質層の形成方法は次の2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間に液状のゲル化前の電解質溶液を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子層上に直接ゲル電解質層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0105】前者(ゲル電解質の挟み込み)の方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。この場合、ゲル化前の電解液を速やかに素子中に導入するため、ゲル化前(液調製直後)の液

粘度は1000cp以下であることが好ましい。

【0106】後者の場合、湿式の電解質層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置も施すことになる。ゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアーナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワイヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。また、電解質、溶媒、式(I)で表されるポリマーの混合溶液を先に塗布しておき、その後、イソシアナート基を2個以上含有する化合物の溶液をオーバーコートしてゲル化を行わせることも量産化の際に有効な方法であり、本発明で好ましく使用される。

【0107】なお、上記のゲル電解質層である電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0108】対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として働くものである。対極は通常前述の導電性支持体と同様に導電性層を有する支持体を用いることもできるが、強度や密封性が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。具体的に対極に用いる導電性の材料としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性の金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。対極の厚さは、特に制限はないが、3nm以上10μm以下であることが好ましい。金属材料である場合は、その膜厚は好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは5nm以上3μm以下の範囲である。

【0109】感光層に光が到達するためには、前述の導

電性支持体と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。本発明において対極としては金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0110】さらに、作用電極の導電性支持体または対極に保護層、反射防止膜など、必要な他の機能の層を設けることも可能である。このような層を多層にて機能分離させる場合、同時多層塗布や逐次で塗布することが可能であるが、生産性を優先させると同時多層塗布がより好ましい。同時多層塗布では、生産性および膜付与均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。また、これらの機能層はその材料により、蒸着や貼り付けなどの手法を用いて設けることもできる。

【0111】本発明の光電気化学電池では構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。

【0112】次に本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合のセル構造およびモジュール構造について説明する。

【0113】色素増感型太陽電池のセル内部の構造は、基本的には図1に示されるような構造である（後述）が、図2または図3に示すように目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく二つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造【図2（a）、（d）、図3（g）】と、片面からのみ可能なタイプ【図2（b）、（c）、図3（e）、（f）】である。

【0114】図2（a）は、透明導電層12間に、色素吸着半導体微粒子含有層である色素吸着TiO₂層10と、電荷移動層11とを介在させた構造である。図2（b）は、透明基板13上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設け、下塗り層14、色素吸着TiO₂層10、電荷移動層11および金属層8をこの順で設け、さらに支持基板15を配置した構造である。図2（c）は、支持基板15上にさらに金属層8を有し、下塗り層14を介して色素吸着TiO₂層10を設け、さらに電荷移動層11と透明導電層12とを設け、一部に金属リード9を設けた透明基板13を、金属リード9側を内側にして配置した構造である。図2（d）は、透明基板13上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設けたものの間に下塗り層14と色素吸着TiO₂層10と電荷移動層11とを介在させた構造である。図3（e）は、透明基板13上に透明導電層12を有し、下塗り層14を介して色素吸着TiO₂層10を設け、さらに電荷移動層11および金属層8を設け、この上に支持基板15を配置した構造である。図3（f）は、支持基板15上に金属層8を有し、下塗り層

14を介して色素吸着TiO₂層10を設け、さらに電荷移動層11および透明導電層12を設け、この上に透明基板13を配置した構造である。図3（g）は、透明導電層12を有する透明基板13間に、透明導電性層12を内側にして、下塗り層14、色素吸着TiO₂層10および電荷移動層11を介在させた構造である。

【0115】本発明の色素増感型太陽電池のモジュール構造は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様の構造をとりうる。一般的には、金属・セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造とすることができるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込むことも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造あるいはアモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型などのモジュール構造が可能である。これらのモジュール構造は使用目的や使用場所（環境）により適宜選択できる。本発明の素子を基板一体型でモジュール化した例を図4に示す。

【0116】図4の構造は、透明基板13の一方の面上に透明導電層12を有し、この上にさらに色素吸着TiO₂層10、固体の電荷移動層16および金属層8を設けたセルをモジュール化したものであり、透明基板13の他方の面には反射防止層17が設けられている。この場合、入射光の利用効率を高めるために、感光部である色素吸着TiO₂層10の面積比率（光の入射面である透明基板13側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0117】スーパーストレートタイプやサブストレートタイプの代表的な構造は、片側または両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に、一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル間が金属リードまたはフレキシブル配線等によって接続されており、外縁部に集電電極を配置して、発生した電力を外部に取り出す構造になっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率アップのため、目的に応じ、エチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチック材料をフィルムまたは充填樹脂の形で用いることができる。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所に使う場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成したり、または、上記充填・封止材料を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすることも可能である。支持基板の周囲は、内部の密封、およびモジュールの剛性確保のため、金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材で密封シールする。

【0118】また、セルそのものや支持基板、充填材および封止部材に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太

陽電池を構成することもできる。このように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0119】スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば、基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材・セル間接続用リード線・背面封止材等と共に順次積層した後、背面基板または背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作ることができる。

【0120】一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線・封止材等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0121】図4に示した構造のモジュールは、支持基板上に透明電極・感光層・電荷移動層・裏面電極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ・選択エッチング・CVD・PVDといった半導体プロセス技術、あるいはパターン塗布または広幅で塗布した後にレーザースクライビングやプラズマCVM (Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載) または研削等の機械的手法などの方法でパターンニングすることができ、これらにより所望のモジュール構造を得ることができる。

【0122】以下にその他の部材や工程について詳述する。封止材料としては、液状のEVA (エチレンビニルアセテート) やフッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂混合物フィルム状のEVA等、耐候性付与・電気絶縁性付与・集光効率向上・セル保護性 (耐衝撃性) 向上等の目的に応じ様々な素材が使用可能である。

【0123】これらを、セル上に固定する方法としては、封止材の物性に合わせ、フィルム状の素材ではロール加圧後加熱密着や真空加圧後加熱密着、液またはペースト状の材料ではロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法がある。

【0124】また、透明フィラーを封止材に混入して強度を上げたり、光透過率を上げることができる。

【0125】モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間は、耐候性・防湿性が高い樹脂を使って封止するとよい。

【0126】支持基板としてPET・PEN等の可撓性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、生産性の高い工程を造ることができる。

【0127】発電効率を上げるため、モジュールの光取り込み側の基板 (一般的には強化ガラス) の表面には反射防止処理が施される。これには、反射防止膜をラミネートする方法、反射防止層をコーティングする方法があ

る。

【0128】また、セルの表面をグルーピングまたはテクスチャリング等の方法で処理することによって入射した光の利用効率を高めることが可能である。

【0129】発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが重要だが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。このためには、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着またはメッキする方法、セルの最下層にAl-MgまたはAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、あるいは、アニール処理によって最下層にテクスチャー構造を作り反射率を高める方法等がある。

【0130】発電効率を上げるためには、セル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。

【0131】ワイヤーボンディングや導電性のフレキシブルシートで接続するのが一般的だが、導電性粘着テープや導電性接着剤を使ってセルの固定機能と電気的な接続機能を兼ねる方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等がある。

【0132】ポリマーフィルムなどのフレキシブル支持体を使った太陽電池では、ロール状の支持体を送り出しながら半導体の塗設の説明で示した方法によって、順次、セルを形成・所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールして、電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。

【0133】フレキシブル支持体の太陽電池では、更にこれを曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

【0134】

【実施例】以下、本発明を比較例とともに示す実施例によって具体的に説明する。

実施例1

1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積200mlのステンレス製ベッセルに二酸化チタン (日本アエロジル社 Degussa P-25) 15g、水45g、分散剤 (アルドリッチ社製、Triton X-100) 1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ (ニッカトー社製) 30gを入れ、サンドグラインダーミル (アイメックス社製) を用いて1500rpmにて2時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。この場合の二酸化チタンの平均粒径は2.5 μ mであった。このときの粒径はMALVERN社製マスターサイザーにて測定したものである。

【0135】2. 色素を吸着したTiO₂電極 (電極A) の作成

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス（旭硝子製TCOガラス-Uを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの）の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布した。この際、導電面側の一部（端から3mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次に、このガラスを電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）に入れ、450℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し冷却した後、表1に*10

*示す色素のエタノール溶液（ 3×10^{-4} モル/リットル）に12時間浸漬した。色素の染色したガラスを4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは10 μ mであり、半導体微粒子の塗布量は20g/m²とした。色素の吸着量は、色素の種類に応じ、適宜0.1～10モル/m²の範囲から選択した。なお、導電性ガラスの表面抵抗は約30 Ω /cm²であった。

【0136】

【表1】

サンプル No.	色素	ポリマー	濃度 (重量%対溶液)	イソシアナート 化合物	濃度 (重量%対ポリマー)	支持電解質	支持電解質濃度 (mol/L)	溶媒
1	R-1	P-1	12.0	H-4	10.0	E-1	0.3	S-4
2	(5)	P-3	10.0	H-5	5.0	E-5	0.6	S-2
3	R-6	P-14	1.0	H-4	20.0	E-7	0.3	S-4
4	(11)	P-10	30.0	H-3	35.0	E-5	0.4	S-4
5	R-6	P-8	46.0	H-4	8.0	E-1	0.6	S-1
6	R-1	P-6	24.0	H-4	12.0	E-5	0.5	S-4
7	R-5	P-2	15.0	H-5	50.0	E-7	0.5	S-2
8	(14)	P-8	50.0	H-1	20.0	E-2	0.5	S-3
9	(6)	P-14	0.5	H-4	2.0	E-5	0.6	S-4
10	R-6	P-9	30.0	H-3	1.5	E-5	0.5	S-6
11	R-5	P-11	23.0	H-4	10.0	E-7	0.5	S-4
12	R-1	P-3	44.0	H-2	20.0	E-1	0.7	S-4
13	(10)	P-14	1.0	H-1	15.0	E-5	0.5	S-2
14	R-8	P-8	22.0	H-4	15.0	E-5	0.5	S-6
15	R-9	P-12	30.0	H-4	20.0	E-7	0.5	S-4
16	(21)	P-14	3.0	H-4	10.0	E-3	0.5	S-4
17	(13)	P-5	24.0	H-5	10.0	E-5	0.1	S-2
18	R-6	P-7	25.0	H-2	20.0	E-5	0.5	S-4
19	(36)	P-8	20.0	H-1	10.0	E-7	0.5	S-6
20	(43)	P-4	26.0	H-3	15.0	E-1	0.5	S-4
21	R-6	P-14	2.5	H-4	10.0	E-5	0.8	S-1
22	(16)	P-7	20.0	H-4	20.0	E-4	0.5	S-4
23	(4)	P-13	22.0	H-1	10.0	E-7	0.5	S-5
24	(8)	P-17	0.8	H-2	10.0	E-5	0.5	S-4
25	R-6	P-14	1.2	H-4	15.0	E-5	0.5	S-2
26	R-1	P-15	1.5	H-4	20.0	E-1	0.5	S-4
27	(34)	P-8	24.0	H-1	10.0	E-5	0.7	S-7
28	R-1	P-14	2.0	H-4	20.0	E-6	0.5	S-4
29	R-5	P-8	28.0	H-4	10.0	E-5	0.5	S-6
30	R-1	P-16	1.8	H-3	15.0	E-7	0.5	S-1

【0137】3. 光電気化学電池の作製

上述のようにして作成した色増感されたTiO₂電極基板（2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた（図1参照）。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（表1記載の有機溶媒、ポリマー、多官能イソシアナート化合物に支持電解質0.65モル/リットル、ヨウ素0.05モル/リットルを加えたもの）を染み込ませ、TiO₂電極中に導入し、光電気化学電池（サンプル）を得た。この工程を色素と電解質組成物の組み合わせを表1に記載されているように変更して行った。なお、電解液のゲル化は、室温（25℃程度の温度）で6時間程度放置することによって行った。

【0138】本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1（ガラス上に導電剤層2が設けられたもの）、TiO₂電極3、色素層4、ゲル電解質からなる電荷移動層5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電気化学電池が作成された。

【0139】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5）およびシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は86mW/cm²であった。

【0140】前述の光電気化学電池の導電性ガラスと白金蒸着ガラスにそれぞれ、ワニ口クリップを接続し、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、形状因子(FF)、および変換効率(η)と120時間連続照射後の短絡電流密度および短絡電流密度の低下率を一括して表2に記載した。

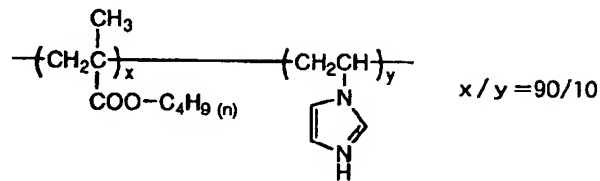
【0141】[比較例1] 比較用光電気化学電池A

前述の実施例で作製した色増感されたTiO₂電極基板（電極A；2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ねあわせた（図1参照）。次に、両ガラスの隙間に

毛細管現象を利用して電解液（アセトニトリルと3-メチル-2-オキサゾリジノンの体積比90対10の混合物を溶媒とした沃素0.05モル/l、沃化リチウム0.5モル/lの溶液）を染み込ませて比較用光電気化学電池Aを作製した。

【0142】〔比較例2〕比較用光電気化学電池B
前述の実施例と同様に色増感されたTiO₂電極基板（電極A；2cm×2cm）上に、モノマーとして、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350）1gおよびテトラエチレングリ 10
コールジアクリレート100mgと、電解質を溶解することができる溶媒として、プロピレンカーボネート3gと、重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（日本チバガイギー社製 ダロキュア1173）20mgを含有した混合溶液に、ヨウ化リチウム500mgを溶解し10分間真空*

・比較用ポリマー



【0145】これらの比較用電池についても、上記実施例と同様の測定を行い短絡電流密度の低下率等を求めた。その結果を表2に示した。

*脱気して、溶存する気体を追い出した後多孔性物質に塗布した。次に、前記の混合溶液を塗布した多孔性物質を減圧下に置くことで、多孔性物質中の気泡を除きモノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合した。このようにして得られた素子をヨウ素雰囲気下に、30分間曝して比較用光電気化学電池Bを得た。

【0143】〔比較例3〕比較用光電気化学電池C
前述の実施例と同様に色増感されたTiO₂電極基板（電極A；2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（表1のサンプルNo.1に記載されたP-1というポリマーを下記構造のポリマーに変更したもの：x、yは重量組成比）を染みこませ、TiO₂電極中に導入し、光電気化学電池を得た。

【0144】

【化27】

【0146】

【表2】

サンプル No.	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	120時間後 J_{sc} (mA/cm ²)	J_{sc} 低下率 (%)
1	9.8	0.68	0.62	4.80	8.8	10
2	6.3	0.63	0.59	2.72	5.8	8
3	11.3	0.72	0.60	5.68	10.3	9
4	4.9	0.63	0.61	2.19	4.2	14
5	9.2	0.62	0.56	3.71	8.3	10
6	8.8	0.62	0.53	3.29	7.8	9
7	7.8	0.65	0.61	3.60	6.6	17
8	5.8	0.59	0.53	2.11	4.8	17
9	3.9	0.72	0.54	1.76	3.3	15
10	11.2	0.68	0.56	4.96	9.7	13
11	8.8	0.58	0.61	3.62	7.9	10
12	9.4	0.67	0.63	4.61	8.2	13
13	5.3	0.61	0.59	2.22	4.5	16
14	10.1	0.64	0.60	4.51	8.3	18
15	7.8	0.63	0.58	3.31	6.6	16
16	6.4	0.58	0.63	2.72	5.3	17
17	5.2	0.67	0.64	2.59	4.2	19
18	10.5	0.76	0.62	5.75	9.1	13
19	5.1	0.66	0.59	2.31	4.2	18
20	4.8	0.57	0.61	1.94	3.9	19
21	8	0.66	0.58	3.66	6.5	19
22	6.2	0.69	0.58	2.89	5.7	8
23	4.8	0.71	0.57	2.26	4.1	15
24	3.7	0.63	0.61	1.65	3.4	8
25	9.9	0.64	0.62	4.57	8.1	18
26	8.6	0.70	0.63	4.41	7.4	14
27	6.9	0.68	0.64	3.49	5.8	16
28	8.3	0.68	0.63	4.13	7.8	6
29	7.2	0.70	0.66	3.87	6.7	7
30	9.3	0.66	0.62	4.43	7.7	17
比較用光電気 化学電池 A	9.9	0.60	0.43	2.97	2.2	78
比較用光電気 化学電池 B	0.42	0.41	0.34	0.07	0.31	27
比較用光電気 化学電池 C	9.4	0.20	0.58	1.27	6.49	31

J_{sc} :短絡電流密度、 V_{oc} :開放電圧、FF:形状因子、 η :変換効率

【0147】比較例と比べ本発明の実施例では、加熱や脱気の必要がなく簡便にゲル電解質を含有する光電気化学電池が作製でき、また、湿式光電気化学電池と比べたときの光電変換特性の経時劣化が少ないことが明らかである。

【0148】

【発明の効果】本発明により作製工程が簡素で、光電変換特性に優れ、電解液漏洩およびそれに伴う経時での特性劣化が少ない光電変換素子および光電気化学電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した光電気化学電池の構成を示す断面図である。

【図2】光電気化学電池の基本的な構成例を示す断面図である。

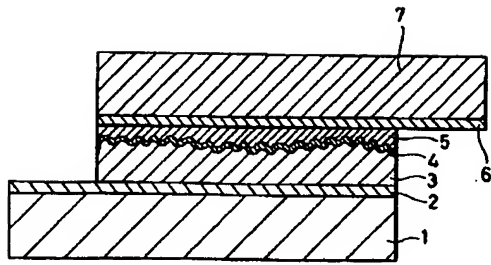
【図3】光電気化学電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【図4】基板一体型のモジュール構成例を示す断面図である。

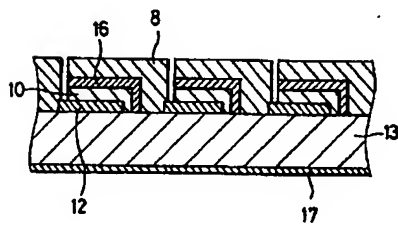
【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3 TiO₂層
- 4 色素層
- 5 電荷移動層
- 6 白金層
- 7 ガラス
- 8 金属層
- 9 金属リード
- 10 色素吸着TiO₂層
- 11 電荷移動層
- 12 透明導電層
- 13 透明基板
- 14 下塗り層
- 15 支持基板
- 16 電荷移動層
- 17 反射防止層

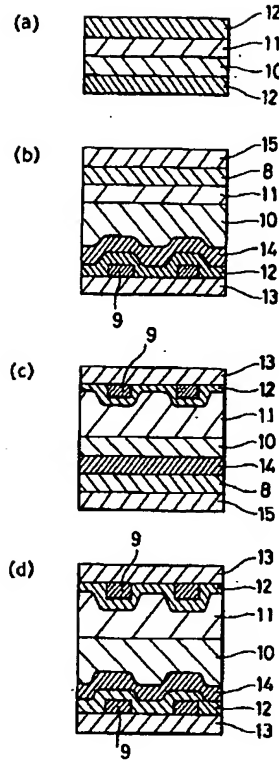
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

